

УДК 543.42

## АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ БАКОРОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

В.И.Отмахов

Томский государственный университет  
634050, Томск, пр.Ленина, 36  
otmah@mail.tomsknet.ru

Поступила в редакцию 14 декабря 2001, принята в печать 10 апреля 2002 г.

В работе изучены и оптимизированы условия проведения атомного спектрального анализа с целью создания методики аналитического контроля состава бакоровых огнеупоров. Исследования выполнены с помощью термодинамического моделирования, съемки кривых испарения-возбуждения, расчета параметров плазмы дугового разряда. Разработанная методика подготовлена к метрологической экспертизе в УНИИМ.

Бакор – это основной конструкционный и коррозионно-стойкий материал для изготовления стекловаренных печей во всем мире. Бакоровые огнеупоры несут основную нагрузку в работающей печи, удерживая в течение длительного времени

агрессивную, раскаленную многотонную массу движущегося в ванне стекла. По химическому составу бакоровые огнеупоры можно рассматривать как систему  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $SiO_2$ . В зависимости от содержания  $ZrO_2$ , концентрация которого меняется от 20 до 45 % мас., бакоровые огнеупоры называют: бакор-20, бакор-33, бакор-41, бакор-45. Срок службы в зависимости от марки бакора составляет 1.5–3.0 года [1].

На стекольных заводах России скопилось большое количество промышленных бакоровых отходов. В Томском государственном архитектурно-строительном университете разработана и внедрена в производство технология плазменного восстановления бакоровых огнеупоров. Восстановление ведется с использованием порошка, полученного из лома отходов, методом электроимпульсного дробления. Вследствие неоднородности бакора и процессов испарения, интенсивно протекающих при импульсном дроблении и наплавлении, трудно предсказать, какой марки

**Отмахов Владимир Ильич – заведующий аккредитованной научно-исследовательской лабораторией мониторинга окружающей среды Томского государственного университета, доцент, кандидат технических наук. Область научных интересов – атомный спектральный анализ неорганических материалов и объектов окружающей среды. Автор 70 научных публикаций и 1 монографии.**

получается вновь созданный бакор и оценить срок его службы. Для этих целей необходим аналитический контроль, который предлагается проводить с использованием атомно-эмиссионного спектрального анализа

(АЭСА). При установлении марки бакоровых огнеупоров аналитический контроль проводят по всем основным компонентам исследуемой системы с погрешностью не более 20 % [1].

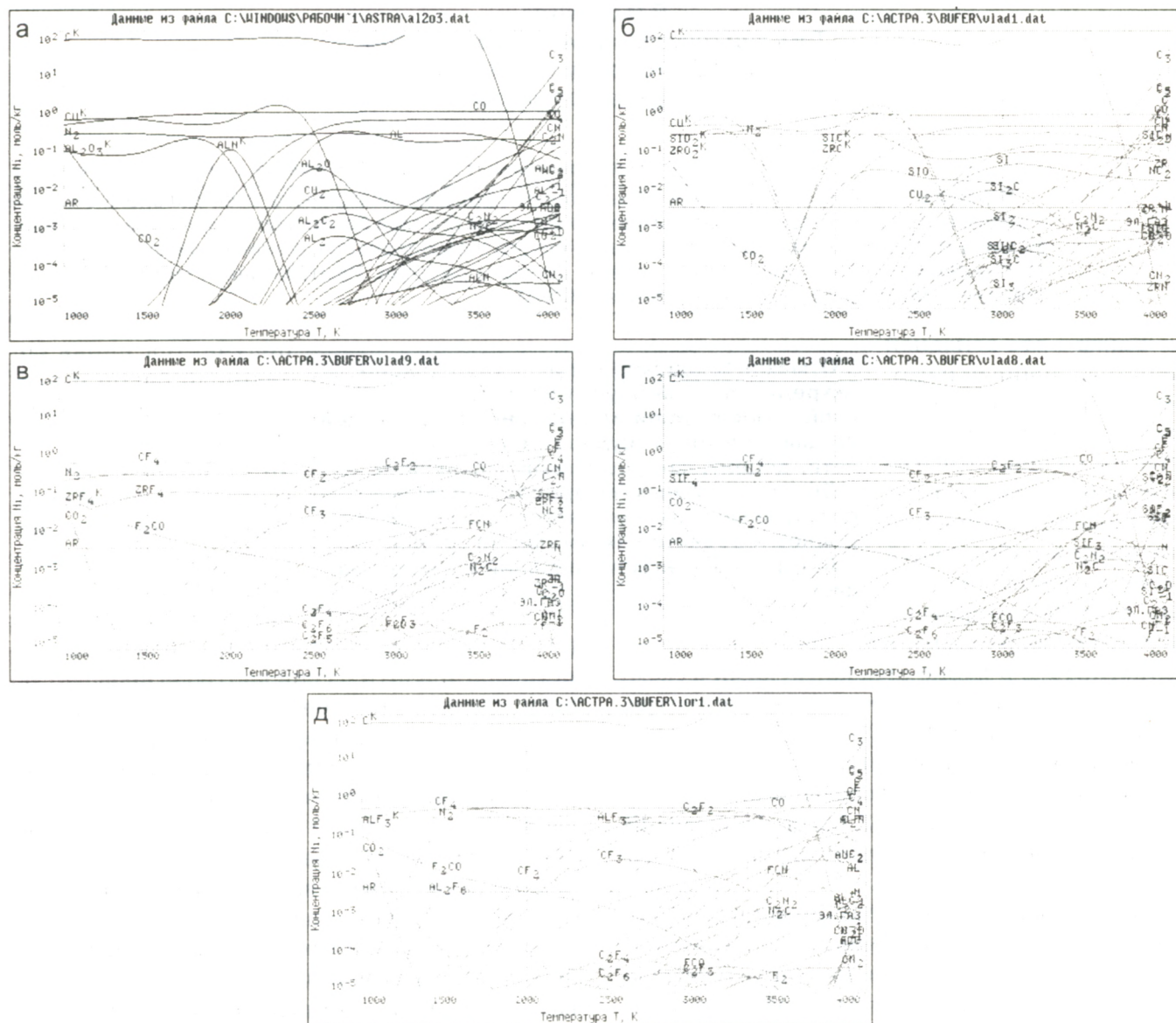
В данной работе приведены результаты исследований по разработке экспрессной атомно-эмиссионной спектральной методики анализа бакоровых огнеупоров. Основным требованием при разработке методик АЭСА является приведение стандартных образцов и анализируемой пробы в строгое соответствие по химическому и структурно-фазовому составу. Стандартные образцы, выпускаемые Уральским государственным техническим университетом - УПИ г.Екатеринбурга, ГСО №4166-87-4171-87 (комплект ГСО состава графита СОГ-28) являются наиболее подходящими для градуирования, так как в их состав входят основные и примесные элементы бакора. В связи с этим основной задачей пробоподготовки является перевод бакора на графитовую основу и корректный выбор стабилизирующих носителей активного



либо нейтрального действия.

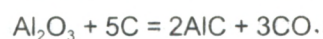
Экспериментальным путем установлено, что разработка методик АЭСА без добавки носителей не обеспечивает стабилизацию условий возбуждения и приводит к завышению случайной составляющей погрешности. Для приведения пробы в строгое соответствие с выбранными стандартными образцами навеска бакора последовательно разбавлялась в 100 либо в 1000 раз, при этом аналитический сигнал попадает в область нормальных почернений характеристической

кривой фотографической пластинки. Для выбора состава буферной смеси графитовый порошок – носитель целесообразно предварительно провести термодинамическое моделирование (ТДМ). Его проводили с помощью многоцелевого программного комплекса АСТРА.3; результаты представлены на рис. 1. Из рис. 1 (а,б) видно, что при температурах, реализуемых в кратере угольных электродов [2], могут образовываться тугоплавкие соединения с основными элементами, входящими в состав пробы.



**Рис.1.** Термодинамическое моделирование метасистем: а – 93 мас. % С (в виде графитового порошка), 5 % мас. CuO и 1 % мас.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1 % мас. воздуха, содержащего 53,91 % азота, 14,4 % кислорода и 0,38 % аргона; б – 93 % мас. С, 5 % мас. CuO, 1 % мас.  $\text{ZrO}_2$ , 1 % мас. воздуха; в – 90 % мас. С, 8 % мас.  $\text{C}_2\text{F}_4$ , 1 % мас.  $\text{ZrO}_2$ , 1 % мас. воздуха; г – 90 % мас. С, 8 % мас.  $\text{C}_2\text{F}_4$ , 1 % мас.  $\text{SiO}_2$ , 1 % мас. воздуха; д – 90 % мас. С, 8 % мас.  $\text{C}_2\text{F}_4$ , 1 % мас.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1 % мас. воздуха

Химически нейтральный носитель CuO, участие в химических реакциях не принимает. Карбиды могут получаться в результате взаимодействия суглеродом спектрального буфера по реакциям:

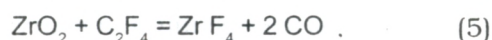
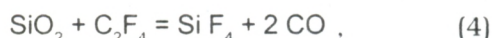


а нитриды - в результате взаимодействия с азотом воздуха по реакции



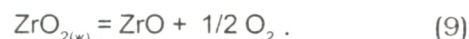
Подобные реакции должны приводить к задержке поступления атомов в зону разряда.

В данной работе были также исследованы химически активные носители  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4$ , наиболее активным из которых является фторопласт ( $\text{C}_2\text{F}_4$ ) [3]. На рис. 1 (в.г.д) представлены результаты ТДМ мегасистемы с носителем  $\text{C}_2\text{F}_4$ . ТДМ показывает, что в кратере угольного электрода в условиях термодинамического равновесия могут протекать следующие реакции:



Процессы фторирования должны увеличивать скорость поступления атомов в зону разряда вследствие низких температур испарения фторсодержащих соединений. Для изучения фракционного поступления атомов в зону разряда и вы-

бора экспозиции с помощью развертки спектра во времени сняты кинетические кривые испарения – возбуждения (рис. 2). Кинетические кривые имеют два ярко выраженных максимума. Первый кинетический максимум обусловлен диффузионными процессами массопереноса и испарением основных компонентов по реакциям:



При постоянно-токовом режиме и большой силе тока данные процессы протекают в первые 25 с. Полученные данные согласуются с исследованиями процессов испарения при нагревании оксидов [4].

Второй кинетический максимум при прогреве электрода более 25 с обусловлен, по-видимому, возможностью образования тугоплавких соединений по реакциям (1) – (3) для систем с носителем  $\text{CuO}$  (рис. 2, а) и частичным протеканием процессов фторирования с химически активным носителем  $\text{C}_2\text{F}_4$  по реакциям (4) – (6) (рис. 2, б).

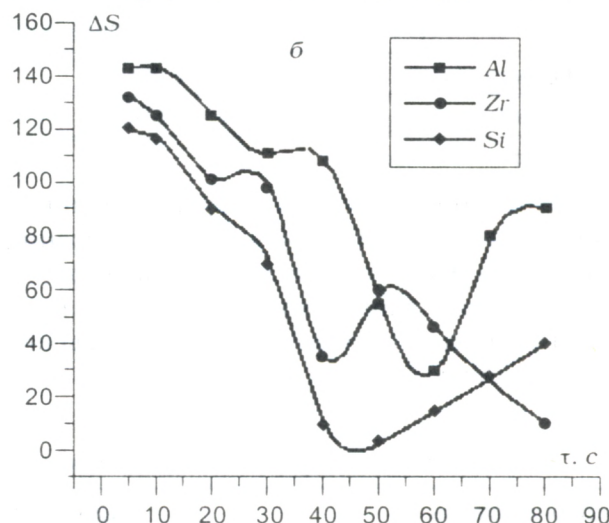
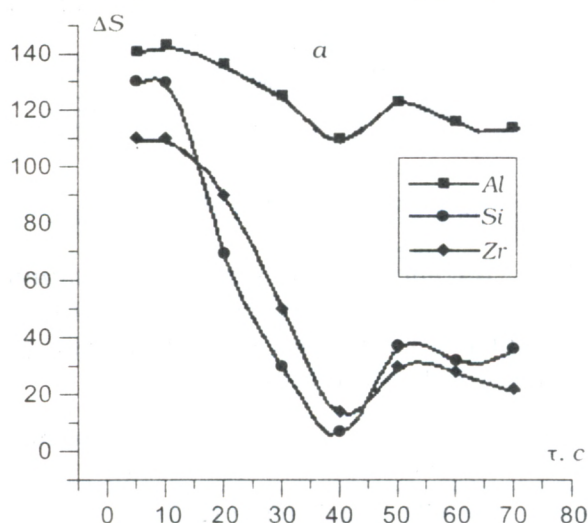


Рис. 2. Кривые испарения – возбуждения для багора: а – с носителем  $\text{CuO}$  (5 мас.% по  $\text{Cu}$ ); б – с носителем  $\text{C}_2\text{F}_4$  (5 мас.% по  $\text{C}$ )

Второй кинетический максимум практического значения не имеет, так как выбор экспозиции при постоянно-токовом режиме, применяемом для разработки методики, более 25 с приводит к образованию фона и снижению контрастности спектральных линий.

С помощью построения диаграмм значений аналитических сигналов оценивали интенсивность спектральных линий контролируемых элементов исследуемых систем в течение выбранной экспозиции – 25 с (рис. 3). Видно, что интенсивность спектральных линий существенно не зависит от типа носителя. Это указывает на то,

что в первые 25 с, по-видимому, в кратере угольного электрода не протекает никаких химических реакций, а поступление атомов в зону разряда зависит от диффузионных выносов, температур испарения основных компонентов, входящих в состав пробы, и их концентрации. Для протекания химических реакций необходимы условия, обеспечивающие дополнительный прогрев электрода. Поэтому дальнейший выбор носителей следует проводить с учетом их возможности стабилизировать процессы возбуждения, протекающие в источниках дугового разряда.



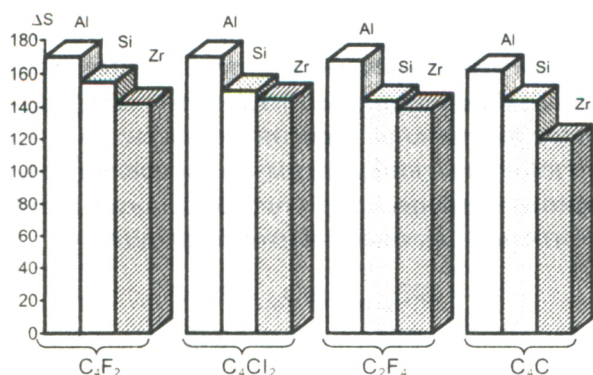


Рис.3. Зависимость абсолютных значений аналитических сигналов от вида носителя при экспозиции 25 с

Для выбора оптимальных условий возбуждения создана специальная программа SPECTR, позволяющая в зависимости от состава пробы и выбранного спектрального буфера, опираясь на экспериментальные данные по определению интенсивности гомологических пар, рассчитать температуру плазмы, электронную концентрацию, потенциал ионизации и время пребывания атомов в зоне разряда (табл. 1–4).

Температуру плазмы дугового разряда опреде-

ляли по методу Орнштейна [2, 5], основанному на измерении относительной интенсивности спектральных линий с известной энергией возбуждения. Для измерений выбрана термометрическая пара спектральных линий цинка ( $\lambda_1 = 307.2$  нм,  $\lambda_2 = 307.6$  нм), который вводился в пробу в виде ZnO в количестве 0,3 % мас. по Zn. Энергия возбуждения выбранных линий составляет  $E_1 = 8.08$  эВ,  $E_2 = 4.01$  эВ. Расчет проводился по формуле [2]

$$T = \frac{20510}{2,58 + \lg \frac{I_{307,6}}{I_{307,2}}} \quad (10)$$

где  $I_{307,6}$  – интенсивность спектральной линии с  $\lambda_1 = 307.6$  нм;  $I_{307,2}$  – интенсивность спектральной линии с  $\lambda_2 = 307.2$  нм.

Результаты измерений температуры представлены в табл. 1. Видно, что температура плазмы дугового разряда при введении в состав буферной смеси носителей выбранного класса в количестве 5 % мас. (по металлу) изменяется незначительно в отличие от универсального носителя NaCl, добавляемого в пробу в том же количестве.

Таблица 1

Зависимость температуры плазмы дугового разряда от состава буферной смеси

Буферная смесь	CuF <sub>2</sub> +ГП	CuO+ГП	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> +ГП	CuCl <sub>2</sub> +ГП	NaCl+ГП	ГП*
Температура, К	6970	6900	6990	6980	5200	7060

\* ГП – графитовый порошок

Эффективное значение электронной концентрации рассчитывали на основании измерений относительной интенсивности атомной и ионной линий магния с длиной волны  $\lambda_1 = 272.0$  нм и  $\lambda_2 = 279.6$  нм. Электронную концентрацию вычисляли по формуле [2] (табл. 2):

$$\lg n_e = -\lg \frac{I_{279,6}}{I_{278,0}} - 4,91 \frac{5040}{T} + \frac{3}{2} \lg T + 15,684,$$

где  $I_{278,0}$  – интенсивность спектральной линии с  $\lambda_1 = 278.0$  нм;  $I_{279,6}$  – интенсивность спектральной линии с  $\lambda_2 = 279.6$  нм;  $T$  – температура, рассчитанная по формуле (10).

Таблица 2

Зависимость электронной концентрации плазмы дугового разряда от состава буферной смеси

Буферная смесь	CuF <sub>2</sub> +ГП	CuO+ГП	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> +ГП	CuCl <sub>2</sub> +ГП	NaCl+ГП	ГП
Электронная концентрация, $n_e \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$	2,47	1,23	2,54	3,02	3,47	1,58

Расчет степени ионизации проводился по формуле [2]

$$\frac{x_i}{1 - x_i} = 4,83 \cdot 10^{15} \frac{1}{n_e} T^{3,2} 10^{-5040/T} v_i,$$

где  $v_i$  – потенциал ионизации элемента;  $n_e$  – электронная концентрация;  $x_i$  – степень ионизации. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость степени ионизации Al, Si, Zr в зоне разряда от состава буферной смеси

Степень ионизации, %	Буферная смесь					
	CuF <sub>2</sub> +ГП	CuO+ГП	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> +ГП	CuCl <sub>2</sub> +ГП	NaCl+ГП	ГП
Al	38,56	41,23	35,60	27,77	25,67	37,83
Si	1,73	1,81	1,49	1,06	1,03	1,62
Zr	13,13	14,27	11,78	14,27	9,72	11,61



Относительное время пребывания атомов в зоне разряда рассчитывали по формуле [2]

$$\lg \frac{\tau_{\text{CH}}}{\tau_{\text{БН}}} = \lg \frac{I_{\text{CH}}}{I_{\text{БН}}} - \lg \frac{(1 - x_{\text{CH}})}{(1 - x_{\text{БН}})} - 0,622 \left( \frac{1}{T_{\text{БН}}} - \frac{1}{T_{\text{CH}}} \right),$$

где  $\frac{I_{\text{CH}}}{I_{\text{БН}}}$  – отношение интенсивности спектраль-

ных линий с носителем и без носителя;  $\frac{(1 - x_{\text{CH}})}{(1 - x_{\text{БН}})}$  – относительное изменение степени ионизации атомов с носителем и без носителя;  $0,622 \left( \frac{1}{T_{\text{БН}}} - \frac{1}{T_{\text{CH}}} \right)$  – больцмановский фактор ( $T_{\text{БН}}$  – температура дугового разряда без носителя,  $T_{\text{CH}}$  – с носителем). Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Относительное время пребывания атомов в зоне разряда в зависимости от состава буферной смеси

$\tau_{\text{CH}}/\tau_{\text{БН}}$ , отн. ед	Буферная смесь				
	CuF <sub>2</sub> +ГП	CuO+ГП	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> +ГП	CuCl <sub>2</sub> +ГП	NaCl+ГП
Al	0,95	0,94	1,01	1,77	2,06
Si	0,88	0,77	1,01	1,66	1,41
Zr	0,95	0,92	1,56	1,69	1,92

Из расчетов, полученных с помощью программы SPECTR, следует, что введение в состав буферной смеси носителя CuO приводит к снижению времени пребывания атомов в зоне разряда и к более интенсивной ионизации вследствие низкой концентрации электронов в дуговом разряде. Носители NaCl и CuCl<sub>2</sub> удерживают атомы в зоне разряда более длительное время, что согласуется с данными по расчету степени ионизации и электронной концентрации. Носители NaCl и CuCl<sub>2</sub> могут быть рекомендованы для повышения чувствительности спектральных линий. Однако

при разработке методики анализа бакоровых огнеупоров на основные компоненты нет необходимости повышать чувствительность спектрального анализа, скорее наоборот, более благоприятными являются условия умеренного поступления и пребывания атомов в зоне разряда. Этим требованиям в большей степени удовлетворяет носитель CuO. Обоснованность выбора этого носителя также подтверждается более высокой степенью воспроизводимости результатов измерений. Результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты определения содержания основных компонентов в бакоре-33 в зависимости от состава буферной смеси (степень разбавления –  $10^3$ ,  $n = 5$ ,  $p = 0,95$ )

Введено		Буферная смесь							
Элемент	Содержание, % мас	CuF <sub>2</sub> +ГП		CuO+ГП		C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> +ГП		NaCl+ГП	
		Найдено	S <sub>r</sub>	Найдено	S <sub>r</sub>	Найдено	S <sub>r</sub>	Найдено	S <sub>r</sub>
		$x \pm \Delta x$ , % мас		$x \pm \Delta x$ , % мас		$x \pm \Delta x$ , % мас		$x \pm \Delta x$ , % мас	
Al	0,024	$(2,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$	0,23	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	0,18	$(2,6 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$	0,24	$(2,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$	0,23
Si	0,012	$(0,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	0,20	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	0,15	$(0,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	0,24	$(0,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	0,22
Zr	0,024	$(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	0,19	$(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	0,16	$(2,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$	0,23	$(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	0,22

Метрологическую аттестацию методики проводили по ГОСТ Р 8.563–96 в соответствии с рекомендациями МИ 2336–95. Результаты представлены в табл. 6. Предлагаемая методика предназначена для анализа проб бакоровых огнеупоров и устанавливает порядок определения массовых концентраций циркония, алюминия и кремния методом АЭСА с предварительным разбавлением пробы. Пробоподготовка заключается в разбавлении пробы буферной смесью графито-

вого порошка с 5 % мас. Си в виде СиО и последующей гомогенизацией на каждой стадии разбавления. В состав ГСО вводится также носитель СиО в том же количестве, что и в пробу.

В качестве источника возбуждения использовали универсальный дуговой генератор УГЭ-4, работающий в постоянно-токовом режиме с силой тока 12 А. Время экспозиции 25 с. Глубина электродов и их диаметр составляли 3,5 мм, верхний электрод усечен на конус с площадкой 1 мм.

Таблица 6

Приписанные характеристики погрешности результатов анализа проб бакоровых огнеупоров на содержание Zr, Si, Al методом АЭСА

Определяемый элемент	Диапазон определяемых концентраций, % мас.	Приписанные характеристики			Диапазон определяемых концентраций в пересчете на оксиды, % мас.
		Погрешность $\Delta$ , %	Случайная составляющая погрешности $\delta$ (Å), %	Систематическая составляющая погрешности $\Delta_c$ , %	
Zr (ZrO <sub>2</sub> )	0,01–0,04	20,0	10,2	Не значима	(14,0–54,0)
Al (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,01–0,04	22,0	11,2	Не значима	(19,0–76,0)
Si (SiO <sub>2</sub> )	0,005–0,02	18,0	9,2	Не значима	(11,0–43,0)

Разложение света в спектр осуществляли с помощью спектрографа ИСП–30. Спектры регистрировали фотографически. В работе использованы фотографические пластинки СП–1 с чувствитель-

ностью 8 ед. Концентрацию металлов определили по градуировочному графику. Разработанная методика подготовлена к метрологической экспертизе в УНИИМ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К.К. Стрелов, И.Д. Кашев. М.: Наука, 1998. 360 с.
2. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1978. 400 с.
3. Тёрёк Т. Эмиссионный спектральный анализ: Пер. с англ. / Т. Тёрёк, Й. Мика. М.: Мир, 1982. Ч.1. 286 с.
4. Казенас Е.К. Давление и состав пара над окислами химических соединений. М.: Мир, 1976. 280 с.
5. Зильберштейн Х.Н. Спектральный анализ чистых веществ. СПб.: Химия, 1994. 336 с.

\* \* \* \* \*

#### ATOMIC-EMISSIVE SPECTRAL ANALYSIS OF REFRACTORY BACORES

V.I.Otmakhov

The conditions of carrying out atomic-emissive spectral analysis with the purpose of creation the method of application for analytical check of refractory bacores were optimized. The studies were carried out with use of thermodynamic simulation, also receptions of the curves of vaporization-initiation and account of arguments of plasma of arc discharge. This method of application preformed for metrological expertise USRIM.